

Process for treating whey

Publication number: DE2846502

Publication date: 1979-10-31

Inventor: MCRAE WAYNE A

Applicant: IONICS

Classification:

- International: A23C9/144; B01D57/02; A23C9/00; B01D57/02; (IPC1-7): A23C21/00

- European: A23C9/144; B01D13/02; B01D57/02

Application number: DE19782846502 19781025

Priority number(s): US19780897834 19780419

Also published as:

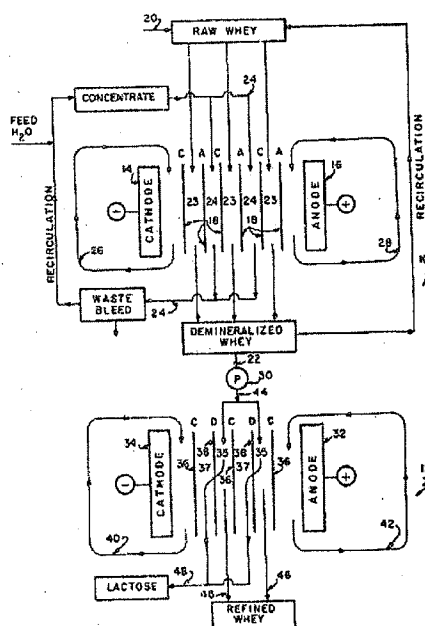
US4146455 (A1)
 NL7812251 (A)
 FR2423165 (A1)
 IE782343L (L)
 IE47634 (B)

Report a data error here

Abstract not available for DE2846502

Abstract of corresponding document: **US4146455**

A process for treating liquid whey is disclosed in which raw whey is first partially demineralized by electrodialysis and then subjected to forced flow electrophoresis to effect the separation of lactose and a simultaneous increase in the percentage solids content in the resulting product whey solution.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

51

Int. Cl. 2:

A 23 C 21/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 28 46 502 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 46 502

21

Aktenzeichen: P 28 46 502.3

22

Anmeldetag: 25. 10. 78

43

Offenlegungstag: 31. 10. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

19. 4. 78 V.St.v.Amerika 897834

54

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von Lactose aus Molke

71

Anmelder: Ionics Inc., Watertown, Mass. (V.St.A.)

74

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: McRae, Wayne A., Zürich (Schweiz)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 16 92 315

CH 4 80 804

DE 28 46 502 A 1

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GÖTZ

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

DR. ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPLO.-ING. GERHARD FULS (1952-1971)
DIPLO.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPLO.-ING.; DIPLO.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GÖTZ

2846502

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2

TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECPATENT
TELEX: 524 070

1A-51 516

Anm.: IONIC INC.

25. Oktober 1978

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Abtrennung von Lactose und Konzentrierung von Molke durch Entmineralisierung in einer Elektrodialysezelle, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man aus der eingepressten demineralisierten Molke elektrophoretisch Lactose und gleichzeitig Wasser entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man die Elektrodialyse bei 35 - 40°C und einem Feststoffgehalt der Molke von etwa 15 - 24% durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man entmineralisiert bis auf einen Widerstand der Molke von zumindest etwa 600 Ω . cm².
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass man die Elektrophorese bis auf einen Feststoffgehalt der Molke von zumindest 30% führt.

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GOETZ

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

2

2846502

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPL.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPL.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPL.-ING.; DIPL.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GOETZ

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2

TELEFON: (089) 66 20 51

TELEGRAMM: PROTECTPATENT

TELEX: 524 070

1A-51 516

25. Oktober 1978

P a t e n t a n m e l d u n g

Anmelder: IONICS INCORPORATED
65 Grove Street
Watertown
Massachusetts 021 72
U.S.A.

Titel : Verfahren zur Gewinnung von Lactose
aus Molke

909844/0584

2846502

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GOETZ

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FRIDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPLO.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPLO.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPLO.-ING.; DIPLO.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GOETZ

3

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2

TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECPATENT
TELEX: 524 070

1A-51 516
Anm.: IONIC INC.
25. Oktober 1978

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft die teilweise Entmineralisierung von roher Molke durch Elektrodialyse und anschließende Elektrophorese zur Abtrennung von Lactose und gleichzeitiger Erhöhung des Feststoffgehalts der so behandelten Molke.

Die Erfindung betrifft eine Behandlung von Proteinlösungen insbesondere zur Verbesserung der Qualität von Molke durch Entmineralisierung und Abtrennung der Lactose.

Verfahren zur Einstellung des gewünschten Proteingehalts und zur Verringerung der Konzentration an Asche und Lactose in Molken wurden weitgehend erprobt. Es wird allgemein anerkannt, daß die Elektrodialyse eine sehr brauchbare Methode zur Abtrennung unerwünschter Aschebestandteile oder zur Demineralisierung von Molke darstellt, wie sie als Nebenprodukt bei den verschiedensten Käseherstellungsverfahren anfällt (US-PS 3 615 664). Nach diesem bekannten Verfahren wird Lactose entfernt durch Konzentrieren der rohen Molke, sodaß die Lactose auskristallisiert. Die Lactosekristalle werden dann abgetrennt, z.B. hydraulisch oder in einer Zentrifuge, dann wird erwärmt, um die restlichen Kristalle zu entfernen und die Molke zu klären. Diese geklärte Molke wird dann der Elektrodialyse für die Entmineralisierung zugeführt. Aus der US-PS 3 447 930 ist ein umgekehrtes Verfahren bekannt, nämlich es wird zuerst durch

909844/0584

../2

4

Elektrodialyse demineralisiert und dann die Lactose wie oben aus der Molke abgeschieden. Die US-PS 3 687 682 bringt nun eine verbesserte Elektrolyseanlage zur Entfernung des Aschengehalts aus Molke, woraufhin die Lactose durch Konzentrieren und Auskristallisieren abgeschieden wird.

Allen diesen Verfahren liegt die Aufgabe zugrunde, eine gereinigte Flüssigkeit mit hohem Proteingehalt aus Molke zu gewinnen, welche sich als Nahrungsmittelzusatz eignet. Ein bei diesem Verfahren auftretendes Problem ist die Denaturierung des Proteins, Milchalbumins, während des Erwärmens zur Konzentrierung und Auskristallisation der Lactose. Die Elektrodialysezellen werden leicht durch Proteinausscheidungen verstopft. Von Bedeutung ist die Geschwindigkeit des Verfahrens, das verarbeitbare Volumen, die Wirksamkeit des Verfahrens und der erforderliche Energieaufwand.

Es wurde nun festgestellt, daß man die verschiedensten Schwierigkeiten und Probleme der bekannten Verfahren überwinden kann, indem man Lactose aus entmineralisierter Molke abscheidet mit Hilfe einer Elektrophorese mit erzwungener Strömung im Gegensatz zu der üblicherweise angewandten Kristallisation. Der Feststoffgehalt der behandelten Molke wird wesentlich erhöht, da große Anteile von Flüssigkeit gleichzeitig mit der Lactose entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren weist die verschiedensten Vorteile auf, wie geringe Erwärmung und damit geringe Denaturierung des Proteins, Einsparung zahlreicher Anlageteile, die man für die Konzentrierung und Kristallisation benötigte, und die Möglichkeit, eine kompakte Anlage in der Art von Elektrolysezellen anzuwenden, die gestapelt sein können und eine Kombination von Elektrodialyse und Elektrophorese gestatten.

Die Elektrophorese unter erzwungener Strömung ist ein Verfahren zur Abtrennung und/oder Konzentrierung von Ionen bzw. Molekülen innerhalb eines flüssigen Systems unter der Einwirkung einer hydrodynamischen Kraft und des elektrischen Stroms. Dazu dient eine Elektrophoreseanlage, deren

Kammern begrenzt bzw. getrennt sind durch neutrale und ionisch geladene Membranen (US-PS 2 878 178, 3 519 549, 3 829 370).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein zweistufiges, wobei die erste Stufe die Demineralisierung durch Elektrodialyse zur Entfernung von Aschenbestandteilen und die zweite Stufe die Abtrennung von Lactose und eines Teils der Flüssigkeit durch Elektrophorese unter erzwungener Strömung ist. Bei der Elektrodialyse - die vorzugsweise vor der Elektrophorese vorgenommen wird, um die Stromaufnahme für die Lactoseabscheidung gering zu halten - wärmt sich die rohe Molke auf. Sie hat vorzugsweise einen Gesamtfeststoffgehalt von 15 - 24 %. Die Elektrodialysezelle enthält abwechselnd anionen- und kationen-semipermeable Membranen. Unter dem an die Zelle angelegten Potential findet eine Wanderung der Salze, wie Kalium und Natriumchlorid, in Form ihrer Ionen aus der Molke heraus und durch die Ionen-selektivpermeablen Membranen statt; sie werden dann gesammelt und verworfen. Es wurde festgestellt, daß die Elektrodialyse wirksamer ist bei erhöhter Temperatur, nämlich etwa 35 - 40°C, gegenüber tieferen Temperaturen wie 15 - 22°C. Bei gleicher Stromausbeute erhält man bei höheren Temperaturen eine um etwa 22 % höhere Produktionsgeschwindigkeit (22 % mehr Asche wird entfernt), ohne daß dies auf Kosten der Qualität der Molke geht.

Die entmineralisierte Molke wird dann durch eine Elektrophoresezelle mit abwechselnd elektrisch neutralen, im wesentlichen monodispers mikroporösen Diffusionsmembranen und Kationen-selektiven Membranen gedrückt. Unter dem Einfluß des elektrischen Felds quer durch die Zelle und durch den Druckunterschied zwischen den Teilen der Zellen, die durch die Diffusionsmembranen getrennt sind, wandert Lactose und Wasser durch die Diffusionsmembran aus, während Milchalbumin in der Molke verbleibt. Da durch diese Diffusion ein wesentlicher Anteil der der Zelle zugeführten Flüssigkeit aus der Molke gleichzeitig mit der Lactose entfernt wird, steigt der Feststoffgehalt der Molke wesentlich an, sodaß eine weitere Konzentrierung durch Eindampfen nicht mehr notwendig ist bzw. nur noch in vermindertem

Ausmaß.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand des beiliegenden Fließschemas weiter erläutert. Die Anlage besteht aus einer Elektrodialysezelle 10 und einer Elektrophoresezelle 12, die jeweils ausgestattet sind mit einer Kathode, einer Anode und einer Vielzahl von Membranen. In der Elektrodialysezelle mit Kathode 14, Anode 16 und Ionen-semipermeablen Membranen 18 erfolgt die Salzabscheidung aus der rohen Molke, die bei 20 eintritt und bei 22 austritt. Die Molke durchströmt die Entsalzungskammern 23 zwischen den abwechselnden Kationenmembranen C und Anionenmembranen A. Die Membranen werden in üblicher Weise übereinander im Abstand fixiert gehalten. Abstandhalter für entsprechende Strömung können vorgesehen werden (US-PS 2 708 658 und 2 891 899), um die Membranen getrennt zu halten, sodaß abwechselnd Entsalzungs- und Konzentrationskammern vorliegen. Durch Kombination einer Entsalzungskammer mit einer Konzentrationskammer wird ein Zellenpaar gebildet. Zwischen den Elektroden kann eine beliebige Anzahl von Zellenpaaren vorgesehen werden, z.B. 100 oder darüber (US-PS 2 694 680, 2 752 306, 2 848 403, 2 891 899, 3 003 940, 3 341 441, 3 412 006). Zu der Herstellung und den Eigenschaften von Ionen-semipermeablen Membranen für Elektrodialyse wird auf die US-Re. 24 865, US-PS 2 730 768, 2 702 272 oder 2 731 411 verwiesen. Unter dem Einfluß des elektrischen Potentials innerhalb der Zelle wandern Natrium- und Kaliumionen durch die Membranen C und verlassen als Konzentrat 24 die Zelle. Obwohl die obigen Ionen den Hauptanteil der unerwünschten Substanzen darstellen, können in gleicher Weise auch andere Ionen entfernt werden. Auch ist es möglich, einen Elektrolytkreislauf 26 an der Kathode und einen Elektrolytkreislauf 28 an der Anode vorzusehen.

Die entmineralisierte Molke wird nun über 22 mit Hilfe der Pumpe 30 sowie 44 in die Speisekammern 35 der Elektrophoresezelle 12 eingepreßt. In der Elektrophoresezelle befinden sich die Anode 32, die Kathode 34 sowie die Kationen-

7

semipermeablen Membranen 36 und die elektrisch neutralen mikroporösen Diffusions- oder Dialysemembranen 38. Auch hier kann wieder ein Elektrolytstrom 40 um die Kathode und ein Elektrolytstrom 42 um die Anode vorgesehen werden. Durch das Einpressen der Molke über 44 ergibt sich eine Druckdifferenz quer durch die Diffusionsmembranen 38, unter der neutrale also nicht geladene Lactose aus der Molke in die Kammern 37 zusammen mit einer beträchtlichen Wassermenge übertritt. Das Protein, d.h. meist negativ geladenes Milcheiweiß, kann nicht gegen die Anode wandern, weil es durch die Kationen-semipermeablen Membranen 36 zurückgehalten wird. Auf diese Weise kommt es zu einer beträchtlichen Konzentrierung des Proteins in der Molke während der Elektrophorese. Diese gereinigte konzentrierte Molke wird dann bei 46 abgezogen, während die Lactoselösung bei 48 austritt.

Wie bereits oben erwähnt, können Elektrodialysezelle und Elektrophoresezelle Teil einer einzigen stapelartigen Anlage für besonders wirtschaftlichen Betrieb sein. Die gereinigte konzentrierte Molke entspricht qualitativ vollständig einer solchen, die man durch Konzentration und Kristallisation der Lactose erhält, ohne daß jedoch eine aufwendige Eindampfanlage benötigt wird und ohne daß die Molke so weit erwärmt werden muß, daß es zu einer Denaturierung des Eiweißes kommen kann.

Selbstverständlich kann man die aus den Zellen abgeführten Flüssigkeitsströme im Kreislauf führen, wie das Salzkonzentrat über 24 oder von entmineralisierter Molke gegebenenfalls über entsprechende Vorratsgefäße. Wird absatzweise gearbeitet, so wird jede Charge erst dann in das Vorratsgefäß geführt, wenn die gewünschte Konzentration oder bzw. Verdünnung erreicht ist. Man kann den Vorratsgefäßen gegebenenfalls kontinuierlich mit geregelter Geschwindigkeit frische Lösung zuführen und entsprechende Volumina aus den Vorratsgefäßen abgeleitet und als Verfahrensprodukt gewonnen bzw. verworfen werden.

../6

909844/0584

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Hierzu wurde eine Elektrodialyseanlage der Anmelderin ("Stack-Pack"), dabei handelt es sich um einen Stapel von 20 Zellenpaaren, wobei jedes Paar eine wirksame Membranfläche von etwa 220 cm^2 besitzt, verwendet. Die Austauschermembranen sind übliche insbesondere solche der Anmelderin (103 QZL-386 bzw. 61 CZL-386).

20 l süße Molke wird in einem absatzweisen Verfahren auf einen Gesamtfeststoffgehalt von etwa 22,6 % konzentriert. Dabei wird die Temperatur bei etwa 39°C gehalten. Der pH-Wert des Salzablaufs wird auf etwa 3 eingestellt. Die Rücklaufgeschwindigkeit der Molke beträgt etwa 1,4 l/min. Es wurde nach folgendem Programm gearbeitet:

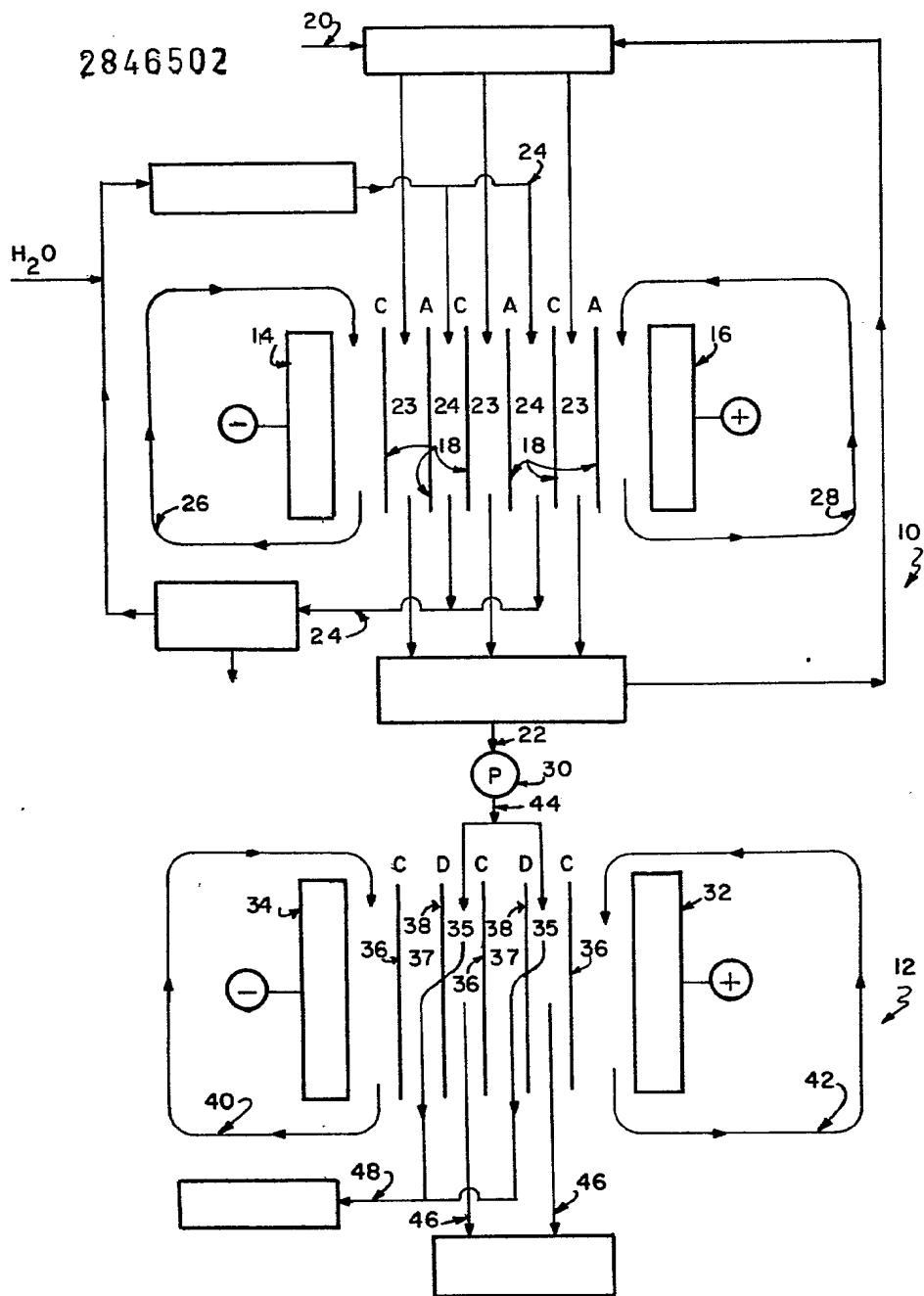
min	Widerstand der Molke $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Widerstand des Ablaufs $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Stromstärke A
0	60	60	6,8
2	60	60	6,8
7	60	60	6,4
14	65	65	6,1
27	70	70	5,7
30	80	80	5,3
38	95	95	5,3
45	105	105	5,0
51	120	120	4,9
57	135	135	4,5
63	150	150	4,1
69	165	165	3,7
75	185	185	3,3
81	205	205	3,0
87	225	225	2,8
105	290	290	2,4
125	350	300	2,0
160	425	300	1,7
200	600	300	1,4

Beispiel 2

Aus der Elektrodialysezelle des Beispiels 1 wurden die Anionen-austauschenden Membranen durch mikroporösen Diaphragmen (Yumicron[®] Type Mf 250) ersetzt... Die Streifen, mit denen eine Turbulenz erzeugt werden sollte, wurden aus dem gewundenen Pfad der Abstandhalter, die die Kammern an der Kathodenseite der mikroporösen Diaphragmen enthalten, entfernt und dieser streifenlose gewundene Pfad dann mit einem Kunststoffnetz Vexar[®] 20 PDS 129 von duPont gefüllt. Die Ablaufkammern und Vorratsbehälter wurden mit Wasser gefüllt, welches mit einer gesättigten Natriumchloridlösung auf einen elektrischen Widerstand von etwa $225 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei etwa 39°C eingestellt war. Die Speisekammern und die Vorratsbehälter werden anfänglich mit Wasser gefüllt, welches mit einer gesättigten Natriumchloridlösung auf einen elektrischen Widerstand von etwa $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei etwa 39°C eingestellt war. Die zwei Elektrolyten wurden über die entsprechenden Vorratsgefäße umgepumpt. Der Druck des Speisestroms war derart, daß sich in dem mikroporösen Diaphragma eine Gesamtströmungsgeschwindigkeit von etwa $130 \text{ cm}^3/\text{min}$ ergibt - gemessen am Überlauf des Ablaufs -. An die Zellen wurde eine Spannung von etwa 4 V je Zellenpaar so angelegt, daß die Kationen aus den Speisekammern auswanderten. Der Ablauf aus den Speisekammern wird dann verworfen. Die Einspeisung einer verdünnten Natriumchloridlösung wird abgestellt und im Sinne des Beispiels 1 ein teilweise entmineralisiertes Konzentrat der Molke erhalten. Die Spannung wurde eingestellt auf eine Geschwindigkeit des Ablaufs von etwa $130 \text{ cm}^3/\text{min}$. Sobald Molke aus den Speisekammern austritt, wird auf Rückführung dieses Stroms über einen Vorratsbehälter geschaltet. Dieser Molkerücklauf wird etwa 105 min beibehalten. Das Molkevolumen beträgt dann etwa 4,5 l. In der Molke sind insgesamt 32,5 % Feststoffe enthalten, die sich aus 12 % Protein, 20 % Lactosehydrat und 0,5 % Asche zusammensetzen.

10
Leerseite

NACHRICHT



909844/0584